

7

Document 6 (FP/N-55-11 US)

JP-B2 No.H7-65280

Date of Publication: July 12, 1995

Application No.: S62-112078

Date of Application: May 8, 1987

Publication (Kokai) No.: S63-282396

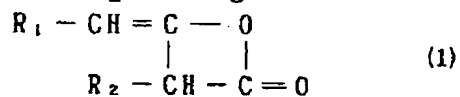
Date of Publication (Kokai): November 18, 1988

Inventors: Hideaki URUSHIBATA and Yoichi ISHIBASHI

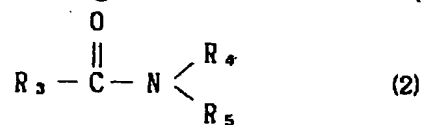
Applicant: Kao Corporation

Claim:

1. A sizing agent composition for paper making comprising an aqueous dispersion obtained by dispersing a mixture of a ketene dimer to be represented by the general formula (1)



(wherein R_1 and R_2 are each an alkyl group having 8 to 24 carbon atoms, an alkenyl group or an aryl group) and an amide compound to be represented by the general formula (2)



(wherein R_3 is an alkyl group having 7 to 23 carbon atoms or an alkenyl group; and R_4 and R_5 are each a hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms or an alkenyl group) at a weight ratio of 99.8/0.2 to 80/20 into water.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-65280

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)7月12日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 2 1 H 17/05

17/07

D 2 1 H 3/ 12

発明の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願昭62-112078

(22) 出願日 昭和62年(1987)5月8日

(65) 公開番号 特開昭63-282396

(43) 公開日 昭和63年(1988)11月18日

(71) 出願人 999999999

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 漆畑 英明

和歌山県和歌山市西浜1450

(72) 発明者 石橋 洋一

和歌山県和歌山市西浜1130

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨

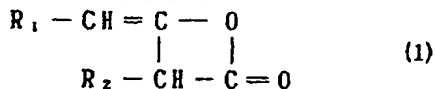
審査官 渡野 留香

(56) 参考文献 特開 昭59-30993 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 製紙用サイズ剤組成物

【特許請求の範囲】

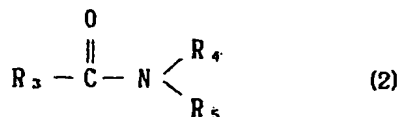
【請求項1】 一般式(1)



(式中、 R_1 及び R_2 は炭素数8~24のアルキル基、アルケニル基又はアリール基である。)

で示されるケテン二量体と、

一般式(2)



(式中、 R_3 は炭素数7~23のアルキル基又はアルケニル基である。 R_4 及び R_5 は水素又は炭素数1~5のアルキル

基又はアルケニル基である。)

で示されるアミド化合物

との、重量比99.8/0.2~80/20の混合物を水に分散した水分散体からなることを特徴とする製紙用サイズ剤組成物。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は製紙用サイズ剤組成物に関する。更に詳しくは、抄造水のpHが中性もしくはアルカリ性領域で使用可能であり、ケテン二量体微粒子の分散安定性が良好な新規製紙用サイズ剤組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来より製紙用サイズ剤としてロジンもしくは強化ロジン(マレイン化ロジン)が広く利用されている。しかしながら、このロジン系サイズ剤は硫酸アルミニウムによ

る定着を必要とする為、多くの問題を有している。即ち、硫酸アルミニウムによる定着は、抄造時の抄造水のpHが低い(酸性)為、抄紙機械の損傷が大きく紙の印刷適正を悪くし、更に紙の長期保存による変色の恐れ及び排水処理の負荷が重い等の欠点が指摘されてきた。

又、填料として炭酸カルシウムを使用した時、炭酸カルシウムが酸性溶液中で分解する為、ロジン系サイズ剤は使用出来ない。炭酸カルシウムはタルクに比較し安価であり、しかも国内有数の豊富な資源でもあり容易に入手でき、且つ白色度も高い為、紙の填料として使用すれば、有効であることは判っているものの上記の理由によりその使用が極めて制限されているのが現状である。この為、上記欠点を克服した、紙質を劣化させず排水処理が軽減可能となり、しかも炭酸カルシウムの使用可能な中性抄紙用サイズ剤の開発が望まれている。

近年この目的を達成すべく、種々の中性サイズ剤が提案されているが、中でもケテン二量体を水にコロイド状に分散したサイズ剤が最も有望であると考えられており、数多くの特許が出願されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、これらの多くの研究努力にもかかわらず、ケテン二量体系サイズ剤にはサイズ効果の発現に時間がかかること、及びケテン二量体微粒子が安定な分散液として保持されることが難しいという欠点を有している。

一般にケテン二量体系サイズ剤を使用した場合、抄造直後のサイズ性能が悪く、使用したサイズ剤の量に比べて充分なサイズ性能を得るには経時が必要であると言われている。この問題は一般にはサイズ効果の立ち上がりが悪いという表現で指摘されているが、この立ち上がりの悪さは特に次の様な欠点につながることは容易に想像される。即ち、塗工紙の場合、塗工の工程における吸液量を制御するために内添サイズ剤が使用されている。現在、塗工は、抄紙から連続的に行われることが多く、この場合には、湿紙が乾燥された直後(抄造直後)にサイズ効果が発現しないと全く役に立たない。ケテン二量体系サイズ剤には、中性領域で使用できる、低添加量でサイズ効果が出る、高サイズ紙が得られる等の優れた性能があるにもかかわらず、上記の理由によりその使用が制限されているのが現状である。

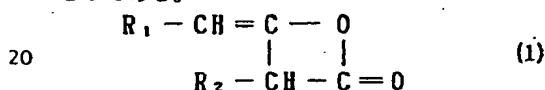
又、サイズ剤組成物の分散安定性、貯蔵安定性、特に機械的安定性についても充分な考慮が払われなければならないことは当然である。機械的安定性とはサイズ剤輸送時、又はサイズ剤使用時の外部からの機械的シェアーに対する安定性を指し、分散安定性のうち、特に重要視されるものである。もっともかかる分散安定性は、サイズ剤組成物中の有効成分の濃度を低くすることにより改良される。しかしながら有効成分の濃度が低い商品は、輸送、充填等のコストが高くなり、又貯蔵の為に大容量の容器が必要となり、甚だしく不経済である。従って、製

紙業界では有効濃度が高く、分散安定性が良好でしかもサイズ性能の立ち上がりがよく、優れたサイズ性能効果を持つサイズ剤の開発が望まれている。

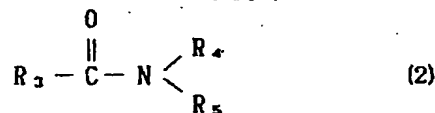
〔問題点を解決するための手段〕

上記の様な状況に鑑み、本発明者らは、有効成分の濃度が高く、分散安定性、貯蔵安定性が良好な水性分散液、特にサイズ性能の立ち上がりがよく、優れたサイズ性能効果を持つ、ケテン二量体系製紙用サイズ剤組成物を見出すべく鋭意研究の結果、ある特定の化合物をケテン二量体と混合することにより、有効成分の濃度が高い領域でも分散安定性が良く、しかもサイズ性能の立ち上がりがよく、優れたサイズ性能効果を持つ、サイズ剤組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は下記一般式(1)で示されるケテン二量体と、一般式(2)で示されるアミド化合物との、重量比99.8/0.2~80/20の混合物を水に分散した水分散体からなることを特徴とする製紙用サイズ剤組成物に係わるものである。



(式中、 R_1 及び R_2 は炭素数8~24のアルキル基、アルケニル基又はアリール基である。)



(式中、 R_3 は炭素数7~23のアルキル基又はアルケニル基である。 R_4 及び R_5 は水素又は炭素数1~5のアルキル基又はアルケニル基である。)

本発明を構成するケテン二量体としては特開昭48-48702号公報、特開昭52-110906号公報、特開昭52-118010号公報、特開昭55-98997号公報、特開昭55-116898号公報、特開昭60-99097号公報等に開示されている公知のケテン二量体をいずれも使用できる。

本発明に於いて、一般式(1)で示されるケテン二量体と一般式(2)で示されるアミド化合物の配合割合が重要であり、その重量比率が99.8/0.2より大きくなる分散安定性が著しく悪化し、80/20より小さくなると、立ち

上がりが不良となるといった現象が見られ、その重量比率は99.8/0.2~80/20の範囲内でなければならない。本発明になるサイズ剤組成物を得るには、まず上記ケテン二量体をその融点以上の温度で融解し、その中へ本発明のアミド化合物を溶解せしめる。次いでこの混合物の融解状態を保ったまま、予め加温しておいた水の中へ混合分散する。この分散時の温度は100℃以下、好ましくは80℃以下であることが望ましい。あまり高温であると、ケテン二量体は水と反応してサイズ効果を有しない反応生成物を与える恐れがある。

またこの混合分散に際し、適当な乳化剤もしくは分散剤

を必要とするが、この分散剤にはケテン二量体の乳化剤、分散剤として公知のものを使用し得る。即ち各種の非イオン性、陽イオン性、陰イオン性の界面活性剤や分散剤であるが、これらの好ましい例として次の様な化合物を挙げることができる。

非イオン性の界面活性剤や分散剤としては、炭素数8～18の高級アルコールもしくは脂肪酸のポリエチレンオキサイド付加物、オクチルフェノールやノニルフェノールの様なアルキルフェノールのポリエチレンオキサイド付加物（油化学、第10巻、第5号、282頁）、及びこれら高級アルコール、脂肪酸、アルキルフェノールのポリブ

ロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドのブロック又はランダム付加物（特開昭50-53608号公報、特公昭55-37639号公報）、ポリビニルアルコールや酸化澱粉の様な非イオン性のポリマー類（特開昭55-132799号公報）等を例示できる。

陽イオン性分散剤の例としては、カチオン化澱粉やポリアルキレンポリアミドのエピハロヒドリン変性物（特開昭48-48702号公報）、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン、カチオン性ポリウレタン樹脂等（特開昭55-132799号公報）、カチオン性ビニル共重合体（特開昭60-99097号公報、特開昭60-104599号公報、特開昭60-219245号公報、特開昭60-220137号公報）等を挙げることが出来る。

また、陰イオン性分散剤としてはナフタレンスルホン酸ソーダホルムアルデヒド縮合物やリグニンスルホン酸ソーダ（特開昭55-116898号公報）等を例示できる。これらの内では、陽イオン性分散剤が最も好ましい。これら乳化剤、分散剤の添加量としてはケテン二量体とアミド化合物との混合物に対して5～70重量%、好ましくは10～40重量%である。分散剤配合量がこれより少ないとサイズ剤分散液の安定性が悪く、また余り多量に添加するとサイズ効果を低下させるので好ましくない。

本発明のサイズ剤を歩留りよく使用するために、定着剤の使用が有効であるが、その定着剤としてはカチオン性ポリマーが好ましい。定着剤として使用されるカチオン*

* 性ポリマーの好ましい例としてはカチオン化澱粉、カチオン化セルロース、ポリアミド系ポリマー、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン及びその四級化物、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート及びその四級化物、ポリジエチルアミノエチルメタクリレート及びその四級化物、またこれらカチオン性モノマーとアクリルアミドとの共重合物を例示できる。

本発明の実施に当たって、本発明のサイズ剤組成物はバルブ重量に対する固形分として0.01～2重量%、好ましくは0.05～1重量%添加される。これらサイズ剤の添加水準は目的とする紙が要求するサイズ度に応じて加減されることは言うまでもない。

既に述べた様に、本発明になるサイズ剤組成物は水に分散された形態で用いられるが、水中に分散されたサイズ剤粒子の粒径は5ミクロン以下、好ましくは1ミクロン以下であることが望ましい。粒径が5ミクロンより大きい場合には分散液の安定性が損なわれ、サイズ効果が劣ったりする恐れがある。サイズ剤粒子の分散にはホモミキサー、超音波乳化機、高圧吐出型ホモジナイザー等が使用できる。

【発明の効果】

本発明のサイズ剤組成物は、分散安定性が良く、更にサイズ性能の立ち上がりが良く、優れたサイズ性能効果を示すものである。

【実施例】

以下、本発明を実施例をもって詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に制約されるものではない。

実施例1

<サイズ剤分散液の調整>

表1に示す各種のケテン二量体とアミド化合物を70～80℃で融解混合し、表2に示す各種分散剤を含む温水（70～80℃）を加え、高圧吐出型サブミクロンホモジナイザーで圧力200kg/cm²にて乳化し、更に冷却してサイズ剤組成物を得た。

得られたサイズ剤組成物の組成及び使用分散剤を表1,2に示す。

表

1

サイズ剤組成物		ケテン二量体(1)	アミド化合物(2)			配合比率 (1)/(2) (wt%)	分散剤 (3)	配合比率 (1)+(2)/(3) (wt%)	サイズ 剤固形分 (wt%)
			R ₂	R ₄	R ₅				
本発明品	1	硬化牛脂脂肪酸原料ケテンダイマー	C ₁₁ H ₂₃	H	H	99.8/0.2	A	85/15	20
	2	ヤシ油脂肪酸原料ケテンダイマー	C ₁₁ H ₂₃	H	CH ₃	80.0/20.0	B	75/25	25
	3	オクタデシルケテンダイマー	C ₁₅ H ₃₁	CH ₃	H	99.5/0.5	C	72/28	18
	4	〃	C ₁₇ H ₃₃	C ₂ H ₅	CH ₃	82.0/18.0	D	70/30	18
	5	オレイルケテンダイマー	C ₂₁ H ₄₃	CH ₃	H	90.2/9.8	E	95/5	18

サイズ 剤組成 物	ケテン二量体(1)	アミド化合物(2)			配合比率 (1)/(2) (wt%)	分散 剤(3)	配合比率 (1)+(2)/(3) (wt%)	サイズ 剤固形 分 (wt%)
		R_3	R_4	R_5				
	6	〃	$C_{17}H_{35}$	CH_3	C_6H_5	85.0/15.0	F	80/20
	7	オクタデシルケテンダイマー	$C_{17}H_{35}$	H	H	95.0/5.0	A	85/15
	8	エイコシルケテンダイマー	$C_{17}H_{35}$	H	CH_3	88.0/12.0	B	76/24
比較 品	9	硬化牛脂脂肪酸原料ケテンダイマー	$C_{17}H_{35}$	$C_{25}H_{51}$	C_6H_5	99.9/0.1	A	85/20
	10	〃	$C_{17}H_{35}$	$C_{25}H_{51}$	C_6H_5	77.5/22.5	B	85/15
	11	オレイルケテンダイマー	$C_{17}H_{35}$	$C_{25}H_{51}$	C_6H_5	96.0/4.0	D	88/12
	12	〃	ソルビタンモノラウレート			80.0/20.0	E	85/15
	13	エイコシルケテンダイマー	ソルビタンモノステアレートEO付加物(E0=5モル)			82.0/18.0	F	70/30
	14	〃	ペンタエリスリトールトリステアレート			82.5/17.5	C	76/24
	15	ヘキサデシルケテンダイマー	—			—	A	70/30
	16	オクタデシルケテンダイマー	—			—	B	85/15
	17	オレイルケテンダイマー	—			—	C	90/10

注) EOはエチレンオキシド単位を示す。

表 2

分散剤	組成(モル%)
A	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシ プロピルジメチルステアリアルアンモニウム クロライド/β-メタクリロイルオキシエ チルジメチルアンモニウムエトサルフェ ート/アクリルアミド (5/55/40)
B	カチオン性澱粉(N=1.2%)
C	2'-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメ チル)-2-ヒドロキシ-3-ステアリアルプロ ピルアンモニウムクロライド/N-エチル-4- ビニルピリジニウムクロライド/ステレ ン (5/65/30)
D	メタクリル酸オレイル/β-メタクリロイ ルオキシエチルジメチルエチルアンモニウ ムエトサルフェート/N-ビニル-2-ピロリ ドン (10/40/50)
E	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシジ メチルステアリアルアンモニウムクロライ ド/3-ジエチルアミノプロピルア クリルアミド塩酸化物/メタクリルア ミド (5/5/90)
F	ノニルフェノールEO付加物(E0=9モル)

<抄紙条件>

本試験に用いた成紙は次に示す条件下で製造した。

パルプ:LBKP(カナディアンスタンダードフリーネス400
ml)

サイズ剤:パルプ重量に対する固形分0.1%

定着剤:カチオン化澱粉(市販品)、パルプ重量に対す
る固型分0.2~0.8%

歩留向上剤:カチオン性ポリアクリルアミド系高分子
(市販品)、パルプ重量に対する固形分0.02%

30 填 料:重質炭酸カルシウム(市販品)/タルク(市販
品)〔50/50wt%〕紙中填料重量が12%になるように調
節して添加

定着剤pH:7.5

添加順序:パルプ-填料-定着剤-サイズ剤-歩留向上
剤

抄 造:タッピー角型手抄き機

プレス:3.5kgw/cm²×2分間

乾 燥:回転式ドラムドライヤー、100℃×40秒間

坪 量:70g/m²

<サイズ度試験>

40 サイズ度試験は次に示す方法にて行った。

サイズ度試験:ステキヒト法(JIS P-8122)試験紙の
四方を上方に折り曲げて舟型にし、2%NH₄SCN水溶液上
に浮かべる。浮かべると同時に上方より1%FeCl₃水溶
液を一滴試験紙上に落とし、両水溶液が紙に浸透して接
しチオシアン酸鉄の赤い斑点が3つ出現するまでの時間
(秒)を測定した。

上記の条件にて抄造した紙のサイズ度を抄造直後、1日
調湿(20℃×60%)後に測定した試験結果を表3に示
す。

50 抄造直後のサイズ度は、サイズ効果の立ち上がりの良否

を示し、数値の高いもの程良である。

＜サイズ剤組成物の安定性試験＞

サイズ剤組成物の分散安定性の試験は表1に示されるサイズ剤組成物を5℃、20℃、40℃の各温度で1ヶ月間放置した後のサイズ剤の分散状態を肉眼で観察して行った。分散安定性の5℃、20℃、40℃での評価は○、△、×で示し、その意味は次の通りである。

○：乳化状態が初めのそれと殆ど変わらない。

△：やや増粘傾向ではあるが、使用可能である。

×：乳化液は増粘し、又はゲル化していて使用不可能である。 10

その結果を表3に示す。

表 3

サイズ組成物		定着剤 (%)	サイズ度(秒)		分散安定性		
			抄造直後	1日後	5℃	20℃	40℃
本発明品	1	0.5	23.9	34.5	○	○	○
	2	0.55	23.4	32.7	○	○	○
	3	0.6	23.1	33.7	○	○	○
	4	0.7	22.3	31.7	○	○	○
	5	0.7	24.2	34.8	○	○	○

サイズ組成物			定着剤 (%)	サイズ度(秒)		分散安定性		
				抄造直後	1日後	5℃	20℃	40℃
	6	0.65	22.5	31.2	○	○	○	
	7	0.8	23.0	33.8	○	○	○	
	8	0.5	22.7	31.0	○	○	○	
比較例	9	0.5	19.5	25.2	×	×	×	
	10	0.8	14.3	20.2	○	○	○	
	11	0.5	14.2	20.5	○	○	△	
	12	0.6	18.3	23.6	○	△	△	
	13	0.7	17.5	23.0	×	△	△	
	14	0.55	18.7	23.7	△	△	×	
	15	0.6	16.8	21.8	△	○	○	
	16	0.8	16.8	22.1	△	○	○	
	17	0.5	17.0	22.3	△	△	×	